

Ergebnisse und Probleme am Schwingungsspektrum des Naphtalins

Luther, Horst

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 1, 1949, S. 33-37



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Ergebnisse und Probleme am Schwingungsspektrum des Naphthalins

Von Horst Luther

Vorgelegt von Herrn H. Kroepelin

The question of the structure of naphthalene is one that has occupied chemists for many decades. Kekulé's models explain most of the chemical evidence. For a discussion of the fundamental vibrations of naphthalene it is very important to know the spectrum of naphthalene- d_1 und naphthalene- d_8 . These substances have been synthesized and their Raman- and Infrared-spectra have been measured. It is presumed that the shifts in the region of $\Delta\nu$ 1585 and 1625 are due to the system of the double bonds. If the substituents are less electronegative, the shifts 1625 rise to $\Delta\nu$ 1630—1640 for instance by paraffinic and olefinic substitution. In this case not all C—C bonds probably are equivalent, but the 1, 2-C—C bonds are more ethylenic.

A. Die Zuordnung des Schwingungsspektrums

Die bisherigen Zuordnungsversuche des Naphthalin-Schwingungsspektrums sind meist mit Hilfe von Analogieschlüssen zum Benzol durchgeführt worden ^{1,2,3}). Sie konnten jedoch so lange zu keinen absoluten Werten führen, solange das Raman- und Ultrarot-Spektrum des deuterierten Naphthalins fehlten. Durch pyrogene Synthese konnte neuerdings eine für spektroskopische Untersuchungen ausreichende Menge deuterierten Naphthalins aus C_2D_2 gewonnen werden ⁴). Außerdem wurden über die entsprechenden magnesiumorganischen Verbindungen vorerst das 1- und 2-Deutero-Naphthalin ⁴) und das 1- und 2-(mono-D)-Methyl-Naphthalin synthetisiert ⁵). Die Raman- ⁶) und Ultrarot-Spektren ⁷) dieser Substanzen wurden aufgenommen. Dadurch wurde es möglich, die bisherigen Zuordnungsversuche durch die beobachteten Frequenzänderungen und mit Hilfe der Redlich-Tellerschen Produktenregel ⁸) zu überprüfen. Über die endgültigen Ergebnisse dieser Messungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

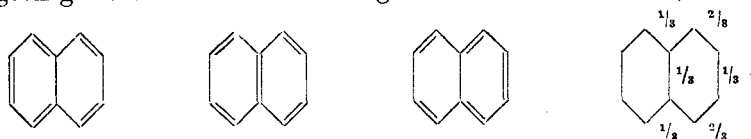
Unter den C—C-Gerüstschwingungen verdienen die totalsymmetrische Pulsationsfrequenz ω_4 bei 766 cm^{-1} , die mit der Schwingung der Atome C_9 und C_{10} hauptsächlich in Zusammenhang gebrachte Frequenz ω_5 bei 1380 cm^{-1} als markanteste Linie des Naphthalin-Spektrums und die „Doppelbindungs-frequenzen“ ω_8 und ω_9 ³) bei 1578 und 1624 cm^{-1} eine gesonderte Behandlung.

Im folgenden soll durch eine Auswahl typischer Spektren aus den raman- und teilweise auch ultrarot-spektroskopischen Untersuchungen an etwa 100 Naphthalinderivaten besonders auf die Frequenzen ω_5 und ω_9 eingegangen werden.

B. Der Bindungszustand im Naphthalin

Aus der großen Zahl der für das Naphthalin vorgeschlagenen Formelbilder haben sich die drei Kekulé-Strukturen (I—III) als Anschauungsmittel am leistungsfähigsten erwiesen.

Die Beteiligung dieser Grenzformen an der quantenmechanischen Resonanzüberlagerung haben schon L. Pauling und G. W. Wheland⁹⁾ zu 68 % an-



genommen. Damit ergibt sich für die 1,2-Bindungen eine höhere Elektronendichte als für die 2,2-Bindungen. Es trat die Frage auf, ob bei dem Verhältnis von 10 π -Elektronen auf 11 Bindungen im Naphthalin im Gegensatz zum Benzol mit 6 π -Elektronen auf 6 Bindungen nicht überhaupt im Naphthalin „eingefrorene“ Doppelbindungen zwischen den 1,2-C-Atomen angenommen werden müßten. Besonders K. Fries¹⁰⁾ hat in einer Reihe systematischer Experimentalarbeiten „benzoide“ Bicyklen mit oszillierenden und „naphthoide“ Bicyklen mit fixierten Doppelbindungen untersuchen wollen. F. Seel¹¹⁾ und R. Huisgen¹²⁾ haben theoretisch und experimentell diese Frage vom Standpunkt der Quantenmechanik eingehend behandelt. Sie kommen zu dem Schluß, daß das Naphthalin entsprechend den obigen Grenzformeln „benzoid“ und „naphthoid“ reagieren kann.

C. Änderungen des Bindungssystems bei verschiedenen Substitutionsformen und verschiedenen Substituenten

Die charakteristischen Frequenzen doppelt gebundener C-Atome sind im wesentlichen in dem Wellenzahlbereich von 1500–1700 cm^{-1} zu suchen. Die Zahlentafeln 1 und 2 geben die Lage der entsprechenden Frequenzen ω_8 und ω_9 für verschiedene Naphthalin-Derivate wieder.

Während also die 1-Naphthyl-Derivate höchstens die schwache Frequenz des Stammkörpers bei 1625 cm^{-1} besitzen, tritt bei einem Teil der 2-substituierten Naphthaline eine mittlere bis starke Linie zwischen 1630 und 1640 cm^{-1} auf. Es scheint also bei Substitution in 2-Stellung eine Strukturänderung des Stammkörpers in dem Sinne aufzutreten, daß 2-Isomere in größerem Maße als 1-Isomere bestrebt sind, aus dem aromatisch-mesomeren System in einen Zustand mit stärker zwischen den 1,2-C-Atomen fixierten Doppelbindungen überzugehen. Daß die beobachtete Linienverschiebung nicht durch die verschiedene Symmetrie der beiden Isomeren zu erklären ist, zeigen die Spektren der Naphthole und Halogen-Naphthaline, für die die Brom-Naphthaline aufgeführt sind. Bei ihnen ändern sich die entsprechenden Linien nicht in dem genannten Sinn. Es wird angenommen, daß in diesem Falle die Elektronenaffinität der Substituenten bedeutend größer als die der Kernradikale ist, so daß eine Doppelbindungs-Verstärkung nicht möglich wird. Bei der Fixierung der Doppelbindungen sind noch zwei Fälle denkbar: Entweder könnte das Gesamtmolekül einer penta-cyklo-olefinischen Grenzstruktur zustreben, oder ein Ring könnte voll „benzoid“ und der andere „butadienoid“ werden. Aus dem Neuauftreten der Linien um 1600 cm^{-1} im 2-Propenyl- und im 2-Cyklohexenyl-Naphthalin, die für „benzoid“ Systeme charakteristisch sind, wird vorerst die zweite Möglichkeit wenigstens bei Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen im Substituenten für wahrscheinlich angesehen. Die Spektren des 1,4-Dimethyl-2-Phenyl- und des 5,8-Dimethyl-2-Phenyl-

Naphthalins müßten darüber Aufschluß geben, da in einem der Fälle dann an „cykloolefinischen“ Doppelbindungen substituiert wäre, und dementsprechend die im 2-Phenyl-Naphthalin bei 1631 cm^{-1} liegende Frequenz dieser Bindungsart ansteigen müßte. Die entsprechenden Untersuchungen laufen.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Spektrum des 4, 5-Benzoindans, das eher als Spektrum eines 4, 5-„butadienoid“ substituierten Hydrindens als das eines 1, 2-disubstituierten Naphthalins aufgefaßt werden kann. Das Phenanthren, ebenfalls unter dem Gesichtspunkt eines 1, 2-disubstituierten Naphthalins betrachtet, unterscheidet sich in dem behandelten Frequenzbereich kaum von dem Diphenyl, also einem „benzoiden“ System. Für weitere Schlüsse werden das 1, 2, 3, 4-Tetrahydrophenanthren, das 2, 3-Benzoindan und das 1, 2, 3, 4-Tetrahydroanthracen zu untersuchen sein.

Die Besonderheit der 2-Substitution geht auch aus den Spektren der Dimethyl-Naphthaline hervor, deren Zusammenhang mit entsprechenden Benzolderivaten vom Verfasser bereits behandelt wurde¹⁵). In der Amphistellung des 2, 6-Dimethyl-Naphthalins wird die „Cykloolefin-Frequenz“ bei 1638 cm^{-1} zu der markantesten Linie des gesamten Spektrums. Sie tritt auch im Tri- und Tetra-Alkyl-Substitutionsprodukt auf, sobald die 2, 6-Stellung besetzt ist. Ob auch in diesem Falle elektronenaffine Substituenten der Fixierung der Doppelbindungen im Kern entgegenwirken, müssen die Spektren des 2, 6-Dichlor- und des 2, 6-Dioxy-Naphthalins zeigen. Weder im 1, 4- noch im 1, 5-Dialkyl-Naphthalin ist ein Anstieg der Doppelbindungsfrequenz als Zeichen einer Bindungsfixierung zu beobachten, wie er sich in entsprechend p-substituierten Benzolen bemerkbar macht. Zur Ausbildung chinoider Grenzstrukturen scheinen also die Naphthalin-2-Derivate — als parasubstituiert zu den gemeinsamen C_9 - und C_{10} -Atomen — eher befähigt zu sein.




Nach dem bisher vorliegenden Material hat es den Anschein, als ob die Mesomerie zwischen Doppelbindung im Substituenten und dem Naphthalinkern bei 2-Substitution geringer als bei 1-Substitution wäre. Das könnte gleichfalls mit der angedeuteten Hypothese in Einklang gebracht werden, da durch die Doppelbindungsfixierung in einem Kern des Naphthalins bei 2-Substitution eine Störung des mesomeren Systems feststellbar sein müßte, während bei 1-Substitution der Schwingungscharakter des aromatisch ausgeglichenen Stammkörpers weitgehend erhalten bliebe. Die hierbei neben den Acetonaphthonen heranzuziehenden Propylenderivate sind als Gemische des cis- und trans-Isomeren noch nicht ausreichend beweiskräftig. Die Spektren der Vinyl-Naphthaline sind infolge der außerordentlichen Polymerisationsneigung dieser Substanzen noch nicht eindeutig gesichert.

Auf jeden Fall scheinen die Spektren der Cyklohexenyl-Naphthaline der Hypothese einwandfrei zu widersprechen, während die Spektren der Cyklopentenyl-Naphthaline einen im Bereich der Fehlergrenzen liegenden Frequenzunterschied besitzen. Es läßt sich jedoch auch modellmäßig zeigen, daß im 1-Cyklohexenyl-Naphthalin der Cyklohexenring nicht ganz in der Ebene des Naphthalins liegen kann, da er durch das H-Atom 8 sterisch gehindert wird. Eine derartige sterische Hinderung ist im 2-Cyklohexenyl-Naphthalin ebenso wenig vorhanden wie im Cyklohexenyl-Benzol, so daß im zweiten Fall eine größere Mesomeriemöglichkeit vorliegt und dadurch die Frequenz 1652 cm^{-1} auf den Wert von 1640 cm^{-1} absinkt.

Mit der durch das spektroskopische Material gestützten Annahme einer möglichen Bindungsfixierung je nach Art eines in 2-Stellung stehenden Substituenten ließe sich auch erklären, warum in manchen Fällen ausschließlich eine Reaktivität in 1-Stellung, die bei Ringschlüssen bis zur Substituenten-Abspaltung führte, oder in anderen Fällen eine schwächere Reaktivität in 3-Stellung beobachtet werden konnte. Über die Reihenfolge des Substituenteneinflusses auf die Doppelbindungs-Fixierung kann noch nichts Endgültiges

Zahlentafel 1

Die Frequenzen ω_s und ω_g verschiedener monosubstituierter Benzole und Naphthaline

X	X-Benzol	X-1-Naphthalin	X-2-Naphthalin
—H ^x	1584 (8) 1605 (8)	1576 (6) 1625 (1)	—
—H ^{xx} ?)	1617 w 1807 m	1599 st 1728 m 1781 w	—
mono-D ^x ?)	1597 (5 br)	1526 (0) 1574 (8)	1526 (0) 1573 (8)
mono-D ^{xx} ?)	—	1436 w 1588 st	1436 m 1508 m 1588 st 1632 w
—per-D ^x ?)	1559 (8)	1523 (1) 1554 (8)	—
—per-D ^{xx} ?)	1385 sw 1616 m	1442 st 1558 m 1640 m	—
—C ₂ H ₅ ^x ¹³⁾	1580 (6) 1603 (6)	1575 (5)	1576 (5) 1634 (2)
—C ₆ H ₁₇ ^x ¹³⁾	1580 (2) 1603 (6)	1582 (9) 1625 (0)	1578 (5) 1635 (3)
—CH ₂ —CH=CH ₂ ^x ¹³⁾	1599 (6) 1645 (6)	1578 (6) 1640 (4)	—
—CH=CH—CH ₃ ^x ¹⁴⁾	1599 (8) 1663 (8)	1575 (10) 1622 (2) 1647 (5)	1573 (6) 1596 (4) 1625 (8) 1654 (8)
 ^x ¹³⁾	1569 (2) 1594 (10) 1622 (12)	1573 (8) 1627 (7 br)	1559 (2) 1630 (6)
 ^x ¹⁴⁾	1594 (5) 1641 (5)	1572 (8) 1652 (3)	1572 (4) 1592 (4) 1625 (10) 1640 (10)
 ^x ¹⁴⁾	1588 (3) 1608 (5)	1575 (8) 1599 (7)	1572 (3) 1605 (5) 1631 (4)
—OH ^x ¹³⁾	1595 (6) 1604 (6)	1577 (7)	1579 (3)
—Br ^x ¹³⁾	1577 (10) 1614 (0)	1559 (7) 1622 (1)	1574 (3) 1626 (1)

x = Raman-Spektrum; xx = Ultrarot-Spektrum; sw = sehr schwach; w = schwach; m = mittel; st = stark.

Zahlentafel 2.

Die Frequenzen ω_s und ω_g disubstituierter Naphthaline

Substanz	Frequenz
1, 2-Dimethyl-Naphthalin ¹⁵⁾	1577 (6) 1591 (6)
4, 5-Benzoinan ¹⁵⁾	1576 (6) 1607 (7) 1635 (5)
Phenanthren ¹⁶⁾	1524 (6) 1571 (1) 1608 (7)
1, 5-Dimethyl-Naphthalin ¹⁵⁾	1586 (6)
2, 6-Dimethyl-Naphthalin ¹⁵⁾	1570 (5) 1638 (5)
2, 3-Dimethyl-Naphthalin ¹⁵⁾	1574 (10) 1628 (2)
Anthracen ¹⁶⁾	1559 (3) 1638 (2)

gesagt werden. Bei der Abspregung eines 1-Substituenten wird auch seine Art zu berücksichtigen sein. Substitutions- bzw. Ringschluß-Versuche gestatten also keine endgültigen Rückschlüsse auf die Struktur des Stammkörpers. Sie sind erst in Verbindung der theoretischen, experimentellen und spektroskopischen Messungen zu gewinnen.

Die verschiedene Elektronenaffinität des 1- und 2-Radikals muß also in Rückwirkung auch zu verschiedenen polarisierten Substitutionsprodukten führen. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß die unterschiedliche physiologische Wirkung u. a. der Naphthyl-Thioharnstoffe der Naphthyl-essigsäuren und Naphthoxy-essigsäuren durch eine auf dem A- und F-Effekt beruhende Polarität bedingt ist und nicht allein sterische Faktoren maßgebend sind.

Zusammenfassung

Nach Hinweis auf die durch Raman- und Ultrarot-Spektren deuterierter Naphthaline gewonnenen Grundlagen für die Spektren-Zuordnung des Naphthalins wird unter Einbeziehung des spektroskopischen Materials einer Auswahl aus etwa 100 Spektren verschiedener Naphthalin-Derivate die Frage nach einer möglichen Bindungsfixierung im Naphthalin behandelt. Bei nur schwach elektronenaffinen Substituenten, wie z. B. den 2-Alkyl- und 2-Alkylen-Derivaten ist eine derartige Fixierung zwischen den 1, 2-C-Atomen wahrscheinlich.

Den Herren Prof. Dr. J. Goubeau, Göttingen, Prof. Dr. H. Kroepelin, und Dr. H. J. Hübner, Braunschweig, sage ich meinen aufrichtigen Dank für ihr in jeder Weise gezeigtes förderndes Interesse an diesen Untersuchungen.

Literatur

- ¹⁾ K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren. Leipzig 1943.
- ²⁾ C. Manneback, J. Chim. Phys. 46, 49, 1949.
- ³⁾ H. Luther, Z. Elektrochem. 52, 210, 1948.
- ⁴⁾ J. Goubeau, H. Luther, C. Feldmann, Göttingen 1948, unveröffentlicht.
- ⁵⁾ H. Luther, Braunschweig 1949, unveröffentlicht.
- ⁶⁾ J. Goubeau, H. Luther, C. Feldmann, Göttingen 1949, unveröffentlicht.
- ⁷⁾ H. Luther, G. Brandes, Braunschweig 1949, unveröffentlicht.
- ⁸⁾ O. Redlich, Z. physik. Chem. (B) 28, 371, 1935.
- ⁹⁾ L. Pauling, G. W. Wheland, J. chem. Physics 1, 362, 1933; siehe auch L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. New York 1945.
- ¹⁰⁾ K. Fries, A. 454, 121, 1927; 527, 38, 1937; siehe dort weitere Arbeiten.
- ¹¹⁾ F. Seel, Z. Naturforschung 3a, 35, 1948.
- ¹²⁾ R. Huisgen, A. 559, 101, 1948.
- ¹³⁾ H. Luther, Habilitationsschrift Göttingen-Braunschweig 1948.
- ¹⁴⁾ H. Luther, E. Obrecht, Braunschweig 1949, unveröffentlicht.
- ¹⁵⁾ H. Luther, Ch. Reichel, Z. Elektrochem. 1949 im Druck.
- ¹⁶⁾ H. Luther, O. Steffens, Braunschweig 1949, unveröffentlicht.